

POWDERY FLAME RETARDANT

Patent Number: ☐ EP1153971, A4

Publication date: 2001-11-14

Inventor(s): KAMESHIMA TAKASHI (JP); NAKANO SHINJI (JP); TADA YUJI (JP); NISHIOKA YOICHI (JP); TAKASE HIROYUKI (JP); YABUHARA TADAO (JP)

Applicant(s): OTSUKA CHEMICAL CO LTD (JP)

Requested Patent: ☐ JP2000063564 # 9

Application Number: EP19990937065 19990812

Priority Number (s): WO1999JP04394 19990812; JP19980240104 19980826

IPC Classification: C08K5/00; C08K5/5399; C08K5/521; C08K7/04; C08K9/12; C08L101/00

EC Classification: C08K7/04, C08K9/12

Equivalents: JP3364679B2, ☐ WO0012603

Cited patent(s): DE4100192; EP0708141; EP0945478; DE3440915; DE4026883; JP58126368

Abstract

This invention provides a powdery flame retardant prepared by mixing a flame retardant which is liquid or a viscous solid at ordinary temperature with an inorganic fibrous substance to adhere or adsorb the flame retardant to the fibrous substance, the powdery flame retardant comprising 5 to 70 wt.% of the flame retardant and 95 to 30 wt.% of the fibrous substance. The powdery flame retardant of the invention produces remarkable effects that it can be easily handled because of powdery form and that it can be obtained by a simple and industrially advantageous process without impairing the performance of the starting flame retardant

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-63564
(P2000-63564A)

(43)公開日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 K 9/12		C 0 8 K 9/12	4 H 0 2 8
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 9 K 21/12		C 0 9 K 21/12	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-240104

(22)出願日 平成10年8月26日(1998.8.26)

(71)出願人 000206901
大塚化学株式会社
大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
(72)発明者 多田 祐二
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内
(72)発明者 藤原 忠男
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内
(74)代理人 100065215
弁理士 三枝 英二 (外10名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粉末状難燃剤

(57)【要約】

【課題】常温で液体又は粘稠状固体の難燃剤を、簡便な方法により粉末化してなる新規な粉末状難燃剤を提供すること。

【解決手段】常温で液体又は粘稠状固体の状態を呈する難燃剤を、無機質繊維状物質に混合して、該難燃剤を該繊維状物質に付着乃至吸着せしめてなり、該難燃剤5〜70重量%及び該繊維状物質95〜30重量%を含有する粉末状難燃剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】常温で液体又は粘稠状固体の状態を呈する難燃剤を、無機質繊維状物質に混合して、該難燃剤を該繊維状物質に付着乃至吸着せしめてなり、該難燃剤5～70重量%及び該繊維状物質95～30重量%を含有する粉末状難燃剤。

【請求項2】常温で液体又は粘稠状固体の状態を呈する難燃剤が、ホスファゼン化合物及びリン酸エステル化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の粉末状難燃剤。

【請求項3】無機質繊維状物質が、繊維状チタン酸アルカリ金属塩、繊維状ホウ酸遷移金属塩、繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、繊維状酸化亜鉛、繊維状酸化チタン、繊維状酸化マグネシウム、繊維状石膏、繊維状珪酸アルミニウム、繊維状珪酸カルシウム、繊維状炭化珪素、繊維状炭化チタン、繊維状窒化珪素、繊維状窒化チタン、炭素繊維、アルミナ繊維、アルミナ-シリカ繊維、ジルコニア繊維、ガラス繊維及び石英繊維から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の粉末状難燃剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な粉末状難燃剤に関する。

【0002】

【従来の技術】ホスファゼン化合物、リン酸エステル化合物等の合成樹脂用の難燃剤は、一般に液状であるか、或いは本質的には固体状であっても、製造の過程における同族体又は類似体の副生により、液体又は粘稠状固体の状態を呈する混合物として得られる傾向にある。この傾向は、難燃剤の純度が、例えば98%以上と高い場合でも変わらない。

【0003】ところで、合成樹脂等に難燃剤を添加するに際しては、液体又は粘稠状固体の物質よりも粉末状物質の方が取り扱いが容易で、供給手段が簡便になるのは言うまでもないことである。包装や運搬の際にも、粉末状物質の方が有利である。

【0004】一般に、液体又は粘稠状固体の物質を粉末化するためには、有機溶剤を使用した再結晶法や分別蒸留法等の精製処理方法が実施されている。しかしながら、このような方法は、特殊な装置や熱源となるエネルギーを必要とするだけでなく、有機溶剤の回収と再利用を余儀なくされるという欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、常温で液体又は粘稠状固体の難燃剤を、上記従来の欠点の無い簡便な方法により粉末化してなる新規な粉末状難燃剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を

達成すべく鋭意研究を重ねた結果、常温で液体又は粘稠状固体の難燃剤を、無機質繊維状物質に混合して付着乃至吸着せしめるという極めて簡便な方法により、難燃剤の性能を損なうことなく、粉末状難燃剤が得られることを見出し、これに基づき本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、常温で液体又は粘稠状固体の状態を呈する難燃剤を、無機質繊維状物質に混合して、該難燃剤を該繊維状物質に付着乃至吸着せしめてなり、該難燃剤5～70重量%及び該繊維状物質95～30重量%を含有する粉末状難燃剤に係る。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の粉末状難燃剤は、常温で液体又は粘稠状固体の難燃剤及び無機質繊維状物質を有効成分とする。

【0009】本発明の粉末状難燃剤の原料である常温で液体又は粘稠状固体の難燃剤としては、公知のものをいずれも使用できる。該原料難燃剤としては、特に良好な状態の粉末状難燃剤を得ようとするならば、ホスファゼン化合物、リン酸エステル化合物、有機ハロゲン化合物等が好ましい。ここで、「常温で液体」とは25℃での粘度が0.3mPa・s～10Pa・s程度に相当し、又「常温で粘稠状固体」とは25℃での粘度が10Pa・s以上程度に相当する。また、「特に良好な粉末状態」とは、粉末の粒度にばらつきが少なく、長期間保存しても固化が起り難く、且つ使用時に粉塵発生しない状態を意味する。

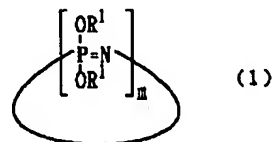
【0010】上記原料難燃剤であるホスファゼン化合物としては、特許公報、文献等に記載の公知化合物をいずれも使用できる。具体的には、例えば、James E. Mark, Harry R. Allcock, Robert West著、"Inorganic Polymers" (Prentice-Hall International, Inc., 1992) 第61～140頁に記載されているホスファゼン化合物等を挙げることができる。

【0011】より具体的には、例えば、下記(1)～(4)の化合物を挙げることができる。

(1) 一般式

【0012】

【化1】

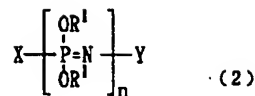


〔式中、mは3～25の整数を示す。2つのR¹は、同一又は異なって、炭素数1～6のアルキル基及びアリル基から選ばれる少なくとも1種が置換したフェニル基又は無置換フェニル基を示す。〕で表される環状ホスファゼン化合物。

(2) 一般式

【0013】

【化2】

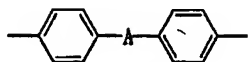


〔式中、 n は3～1000の整数を示す。 R^1 は上記に同じ。 X は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{OR}^1)_3$ 又は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})(\text{OR}^1)$ を示す。 Y は基 $-\text{P}(\text{OR}^1)_4$ 又は基 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^1)_2$ を示す。〕で表される直鎖状ホスファゼン化合物。

(3) 上記(1)及び(2)のホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種を、 o -フェニレン基、 m -フェニレン基、 p -フェニレン基、ビフェニレン基及び一般式

【0014】

【化3】

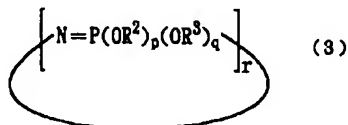


〔式中、 A は基 $-\text{SO}_2-$ 、基 $-\text{S}-$ 、基 $-\text{O}-$ 又は基 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示す。〕で表される基から選ばれる少なくとも1種の架橋基で架橋した架橋ホスファゼン化合物。該架橋基は、上記(1)及び(2)のホスファゼン化合物の基 R^1 が脱離した2個の酸素原子間に介在する。この架橋ホスファゼン化合物中の基 R^1 の含有割合は上記、架橋前のホスファゼン化合物中の R^1 の総個数を基準にして50～99.9%である。

(4) 一般式

【0015】

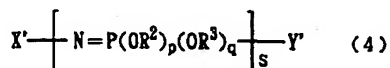
【化4】



〔式中、 R^2 はシアノ置換フェニル基を示す。 R^3 は、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基であり、これらの基には炭素数1～10のアルキル基、アリール基及びアリール基から選ばれる少なくとも1種の基が置換されていても良い。 R^3 が2個以上ある場合には、それらの R^3 同士は、同一であっても良いし、異なっても良い。 p 及び q は、 $p > 0$ 、 $q \geq 0$ であり、 $p + q = 2$ を満たす実数を示す。 r は3～25の整数を示す。〕で表される環状ホスファゼン化合物、並びに一般式

【0016】

【化5】



〔式中、 R^2 、 R^3 、 p 及び q は前記に同じ。 s は3～1

000の整数を示す。 X' は基 $-\text{P}(\text{OR}^2)_4$ 、基 $-\text{P}(\text{OR}^2)_3(\text{OR}^3)$ 、基 $-\text{P}(\text{OR}^2)_2(\text{OR}^3)_2$ 、基 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)_3$ 、基 $-\text{P}(\text{OR}^3)_4$ 、基 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^2)_2$ 、基 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$ 又は基 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^3)_2$ を示し、 Y' は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{OR}^2)_3$ 、基 $-\text{N}=\text{P}(\text{OR}^2)_2(\text{OR}^3)$ 、基 $-\text{N}=\text{P}(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)_2$ 、基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})(\text{OR}^2)\text{OR}^3$ 又は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OR}^3$ を示す。〕で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種のホスファゼン化合物。

【0017】ホスファゼン化合物は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用することができる。環状ホスファゼン化合物と直鎖状ホスファゼン化合物との混合物であっても良い。

【0018】上記(1)の環状ホスファゼン化合物及び(2)の直鎖状ホスファゼン化合物の具体例としては、例えば、塩化アンモニウムと五塩化リンを120～130℃程度で反応して得られるヘキサクロロシクロトリホスファゼン、オクタクロロシクロテトラホスファゼン等の環状及び直鎖状のクロロホスファゼン混合物にフェノキシ基及び／又はアルコキシ基が置換したホスファゼン化合物、前記クロロホスファゼン混合物からヘキサクロロシクロトリホスファゼン、オクタクロロシクロテトラホスファゼン、デカクロロシクロペンタホスファゼン等の単一物を取り出し、これにフェノキシ基及び／又はアルコキシ基を置換したヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、デカフェノキシシクロペンタホスファゼン、ヘキサアルコキシシクロトリホスファゼン、オクタアルコキシシクロテトラホスファゼン、デカアルコキシシクロペンタホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物を挙げることができる。また、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンの加熱(220～250℃)開環重合により得られるジクロロホスファゼンにフェノキシ基及び／又はアルコキシ基を置換した直鎖状ホスファゼン化合物を挙げることができる。

【0019】(3)の架橋ホスファゼン化合物の具体例としては、例えば、4,4'-スルホニルジフェニレン(ビスフェノールS残基)による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン、2,2-(4,4'-ジフェニレン)イソプロピリデン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン、4,4'-オキシジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン、4,4'-チオジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン、4,4'-ジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン等を挙げることができる。

【0020】(4)のホスファゼン化合物の具体例としては、例えば、モノシアノフェノキシペンタフェノキシシクロトリホスファゼン、ジシアノフェノキシテトラフ

エノキシシクロトリホスファゼン、トリシアノフェノキシトリフェノキシシクロトリホスファゼン、テトラシアノフェノキシジフェノキシシクロトリホスファゼン、及びペンタシアノフェノキシモノフェノキシシクロトリホスファゼン等のシクロトリホスファゼン化合物、モノシアノフェノキシヘキサフェノキシシクロテトラホスファゼン、ジシアノフェノキシヘキサフェノキシシクロテトラホスファゼン、トリシアノフェノキシペンタフェノキシシクロテトラホスファゼン、テトラシアノフェノキシテトラフェノキシシクロテトラホスファゼン、ペンタシアノフェノキシトリフェノキシシクロテトラホスファゼン、ヘキサシアノフェノキシジフェノキシシクロテトラホスファゼン、ヘキサシアノフェノキシモノフェノキシシクロテトラホスファゼン等のシクロテトラホスファゼン化合物、シアノフェノキシ基とフェノキシ基とが混合置換したシクロペンタホスファゼン化合物等の環状ホスファゼン化合物、シアノフェノキシ基とフェノキシ基とが混合置換した直鎖状のホスファゼン化合物等を挙げることができる。

【0021】これらの中でも、(1)の環状ホスファゼン化合物において、 m が3～8の整数のもの、(2)の直鎖状ホスファゼン化合物において、 n が3～25の整数のもの、(3)の架橋ホスファゼン化合物において、 A が基 $-SO_2-$ 、基 $-S-$ 又は基 $-C(CH_3)_2-$ であるもの、(4)のホスファゼン化合物において、シアノフェノキシ基とフェノキシ基とが混合置換したもの等が好ましい。

【0022】ホスファゼン化合物の純度は、その原料、製造法及び製造条件により異なるが、通常98～99%程度である。本発明で用いることのできるホスファゼン化合物の純度は、特に制限されないが、通常90%以上、好ましくは95%以上であるのが良い。純度がこの範囲であれば、簡便にしかも短時間に粉末化することができ、より一層粉末状態の良好な粉末が得られる。

【0023】原料難燃剤であるリン酸エステル系化合物としては、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(4-ブチル)ホスフェート、レゾルシノールービス(ジフェニルホスフェート)、トリス(ジプロモプロピル)ホスフェート等を挙げることができる。

【0024】これらの中でも、トリス(4-ブチル)ホスフェート、レゾルシノールービス(ジフェニルホスフェート)等が好ましい。

【0025】尚、これら有機リン化合物の製造法については、新実験化学講座(丸善), Vol. 12, p421～p470, John R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds", Interscience Publishers, Inc., New York, Harry R. Allcock, et. al., "Inorganic Polymers" Prentice-Hall International, Inc. p61～p140, 特公平6-19003号公報, Macr

omolecules 1985, 18, p139～p144等に記載されている方法を利用することが出来る。

【0026】原料難燃剤である有機ハロゲン化合物としては、例えば、ジプロモクレジルグリシジルエーテル、塩素化パラフィン等を挙げることができる。

【0027】本発明の粉末状難燃剤の原料である無機質繊維状物質としては、例えば、タルク、シリカ、クレー、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、酸化チタン、硝子ビーズ、硝子パレール、硝子フレーク、ガラス繊維、繊維状チタン酸アルカリ金属塩、繊維状ホウ酸遷移金属塩、繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、繊維状酸化亜鉛、繊維状酸化チタン、繊維状酸化マグネシウム、繊維状石膏、繊維状珪酸アルミニウム(鉱物名ムライト)、繊維状珪酸カルシウム(鉱物名ウォラストナイト)、繊維状炭化珪素、繊維状炭化チタン、繊維状窒化珪素、繊維状窒化チタン、炭素繊維、アルミナ繊維、アルミナ-シリカ繊維、ジルコニア繊維、石英繊維等があげられる。繊維状チタン酸アルカリ金属塩、繊維状ホウ酸遷移金属塩及び繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩の代表的な繊維として、チタン酸カリウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維及びホウ酸マグネシウム繊維等があげられる。これらのなかで好ましいのは繊維状チタン酸アルカリ金属塩、ウォラストナイト及びホウ酸マグネシウム繊維等であり、特に好ましいのは繊維状チタン酸アルカリ金属塩及びウォラストナイトである。これらは1種又は2種以上の混合物であっても良い。また、一般に使用されている無機質添加剤と併用しても良い。

【0028】上記無機質繊維状物質は、公知の特許公報、文献等に記載されている方法に基づいて製造される。例えば、繊維状酸化亜鉛については特公昭60-5529号、特公平3-51657号等、繊維状酸化マグネシウムについては特開昭60-11223号、特開昭61-210000号等、繊維状石膏については特公昭58-12235号、特公昭58-34410号等、繊維状珪酸アルミニウム(鉱物名ムライト)については特公平4-76956号、特公平7-96480号等、繊維状珪酸カルシウム(鉱物名ウォラストナイト)については特開平8-319199号、特開平9-40840号等、繊維状炭化珪素については特開昭56-109811号、特公平1-4999号等、繊維状炭化チタンについては特公昭59-45638号、特開昭62-250225号等、繊維状窒化珪素については特開昭57-17499号、特開昭57-17500号等、繊維状窒化チタンについては特開平2-221198号、特開平7-173000号等を挙げることができる。

【0029】また、チタン酸カリウム繊維としては、アスペクト比が10以上の六チタン酸カリウム繊維が好ましい。アスペクト比が10以上であれば、特に制限されず、公知のものが使用できる。アスペクト比とは、繊維

長／繊維径を意味する。該比が10未満では、十分な難燃効果が得られない。チタン酸カリウム繊維は、出発原料としてカリウム化合物とチタン化合物を用い、公知の方法に従って製造できる。通常、平均繊維径が0.05～2.0 μ m程度、平均繊維長が1～500 μ m程度のものを、好適に使用できる。

【0030】上記チタン酸カリウム繊維のうち、pH 6.0～8.5のものを使用するのが好ましい。ここで、チタン酸カリウム繊維のpHとは、チタン酸カリウム繊維の1.0重量%水性スラリー（脱イオン水を使用）を10分間攪拌後、更に攪拌を続けながらその水性スラリーのpHを20℃で測定した値をいう。チタン酸カリウム繊維のpHが8.5を大幅に越えると、これを原料とした粉末状難燃剤を難燃化すべき樹脂に配合したときに該樹脂の物性や耐熱変色性の低下が起る場合があり、好ましくない。一方、pHが6.0を極端に下回ると、これを原料とした粉末状難燃剤を難燃化すべき樹脂に配合した樹脂組成物の成形体の強度向上効果が低下するのみならず、残留する酸により、加工機械、金型を腐蝕する原因にもなるので、好ましくない。

【0031】本発明の粉末状難燃剤は、常温で液体又は粘稠状固体の状態を呈する難燃剤を、無機質繊維状物質に混合して、該難燃剤を該繊維状物質に付着乃至吸着せしめてなるが、通常、常温で液体又は粘稠状固体の状態を呈する難燃剤5～70重量%及び無機質繊維状物質95～30重量%を含有する。好ましくは、常温で液体又は粘稠状固体の状態を呈する難燃剤20～60重量%、特に30～50重量%に対して、無機質繊維状物質80～40重量%、特に70～50重量%である。無機質繊維状物質の使用量が95重量%を超えると難燃性が低下し、30重量%未満では全体に粘着性が見られ、粉体がかたまり易く、不均一となり、充分な粉末化が行われず好ましくない。また、常温で液体又は粘稠状固体の状態を呈する難燃剤の使用量が70重量%を超えると全体に粘着性が見られ、且つ、コスト的に不利であり、5重量%未満では難燃性が低下するので好ましくない。

【0032】本発明の粉末化難燃剤は、常温で液体又は粘稠状固体の状態を呈する難燃剤を、無機質繊維状物質に混合して、該難燃剤を該繊維状物質の表面に付着乃至吸着せしめることにより、調製することができるが、この混合手段としては、通常公知の機器を使用することができる。例えば、鋤板混合機、リボン混合機、スクリュウ混合機等の攪拌機付き混合機等が使用できる。粉末化の具体的方法としては、必要量の該繊維状物質を予め、攪拌機付き混合機に仕込み、該繊維状物質を攪拌、混合下に、常温で液体又は粘稠状固体の状態を呈する難燃剤を、必要に応じて加熱して、液体状にして少しずつ滴下等により添加して、全体を粉体化する。該混合機の攪拌回転速度は機種又は形態により異なるが、一般的には、100～5,000rpm程度が適当であり、500～

1,000rpmがより好ましい。この粉末化においては、添加する難燃剤が比較的、低粘度の液体状物の場合には、公知の液体注入装置を用い、そのまま上記の混合機に供給することができる。また、添加する難燃剤が高粘度を有する場合又はワックス状のような粘稠状固体である場合は予めオープン等の加熱器で加熱後、該粘度を25℃で0.01～1Pa·s、好ましくは0.05～0.5Pa·sまで低下させた状態で供給する。難燃剤を添加終了した後、更に、0.5～10分間、好ましくは1～2分間、攪拌、混合を継続して粉末化を完結させる。

【0033】かくして本発明の粉末化難燃剤が得られる。本発明の粉末化難燃剤は、各種合成樹脂の難燃化用として好適に使用できる。本発明難燃剤を樹脂と混練する場合に、該難燃剤のより均一な分散性を得るため、4～16メッシュ、好ましくは6～10メッシュの篩いを通して、平均粒子径500 μ m～4mm程度、好ましくは1～3mmに粒子径を揃えるのが好ましい。尚、「混練」とは、樹脂に粉末状難燃剤を混ぜ合わせる場合、樹脂と粉末状難燃剤に同時に剪断力を与え、粉末状難燃剤を樹脂内部に均一に分散させることをいう。

【0034】本発明粉末化難燃剤を適用できる樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリル・スチレン樹脂（AS樹脂）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂（ABS樹脂）、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン樹脂（MBS樹脂）、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂（MABS樹脂）、アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン樹脂（AAS樹脂）、ポリアルキル（メタ）アクリレート、芳香族ポリカーボネート（PC）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリスルホン（PSU）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリアミド（PA）、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリイミド（PI）等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂等を挙げることができる。

【0035】本発明の粉末化難燃剤を、合成樹脂と混練して難燃性樹脂組成物を得る場合においては、通常、該樹脂100重量部に対して該粉末化難燃剤20～60重量部程度、好ましくは25～50重量部を配合するのが好適である。該粉末化難燃剤が60重量部を超えると難燃性樹脂組成物の機械的物性の低下を来し、又コスト的に不利であり、一方20重量部未満では難燃性が不十分となるので、いずれも好ましくない。

【0036】また、本発明の粉末化難燃剤を種々の合成樹脂と混練して難燃性樹脂組成物を得る際に、該難燃剤の性質を阻害しない種類及び量の各種樹脂用添加剤を適宜組合せて添加することができる。これらの各種樹脂用添加剤（以下、各種添加剤という）としては、例えば、他の難燃剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、遮光剤、金属不活性剤、消光剤、耐熱安定剤、潤滑剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、老化防止剤、可塑剤、衝撃強度改良剤、充填剤、相溶化剤等が挙げられる。

【0037】これらの各種添加剤の具体例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、ホウ酸、ホウ酸バリウム、ホウ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、ポリリン酸アンモニウム、トルエンスルホン酸ソーダ、ナフタレンスルホン酸ソーダ、グアニジン、メラミンシアヌレート、メラミン、キチン、キトサン、液晶ポリマー、マイカ、カオリン等を挙げることができる。これらの中で、好ましいのは水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、ポリリン酸アンモニウム及び液晶ポリマーであり、特に好ましいのは水酸化アルミニウム及び硫酸バリウムである。これらの各種添加剤は、1種を用いても又は2種以上の混合物を用いても良い。尚、これらの添加剤は、本発明難燃剤の製造時に加えることも可能である。

【0038】上記各種添加剤を使用する場合は、通常、合成樹脂100重量部に対して、該各種添加剤0.01～30重量部、好ましくは0.5～20重量部を、本発明の粉末化難燃剤と併用して、混練するのが適当である。各種添加剤を併用することで、該添加剤の性質に応じて、例えば難燃性等が更に向上する場合がある。当該添加剤が0.01重量部以下では難燃性等の向上効果を発揮せず、30重量部以上では混練後の樹脂の機械的物性の低下を引き起こすので好ましくない。

【0039】また、常温で液体又は粘稠状固体の難燃剤であってハロゲン元素を含まない難燃剤を原料とした本発明粉末化難燃剤を、合成樹脂に配合した難燃性樹脂組成物は、ハロゲン元素を含まず、UL-94の難燃性試験法 (Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances UL-94, Fourth Edition) に準拠した試験でV-0レベルの難燃性を達成することが出来る。

【0040】本発明粉末化難燃剤を配合した難燃性樹脂組成物は、成形後の機械的物性及び難燃性において優れている。該組成物は、例えば、射出成形、シート押出、真空成形、異形押出成形、ブロー成形、発泡成形、射出プレス成形、ガス注入成形等によって各種成形品に成形することができる。

【0041】上記の方法によって得られた成形品は、例えば、電気、電子、通信、農林水産、鉱業、建設、食

品、繊維、衣類、医療、石炭、石油、ゴム、皮革、自動車、精密機器、木材、家具、印刷、楽器等の産業分野に使用できる。より具体的には、例えば、プリンター、パソコン、ワープロ、キーボード、PDA（小型情報端末機）、電話機、ファクシミリ、複写機、ECR（電子式金銭登録機）、電卓、電子手帳、電子辞書、カード、ホルダー、文具等の事務・OA機器、洗濯機、冷蔵庫、掃除機、電子レンジ、照明器具、ゲーム機、アイロン、炬燵等の家電機器、TV、VTR、ビデオカメラ、ラジカセ、テープレコーダー、ミニディスク、CDプレイヤー、スピーカー、液晶ディスプレイ等のAV機器、コネクタ、リレー、コンデンサー、スイッチ、プリント基板、コイルボビン、半導体封止材料、電線、ケーブル、トランス、偏向ヨーク、分電盤、時計等の電気・電子部品及び通信機器等の用途に使用できる。また、座席（詰物、表地等）、ベルト、天井張り、コンバーチブルトップ、アームレスト、ドアトリム、リアパッケージトレイ、カーペット、マット、サンバイザー、ホイールカバー、マットレスカバー、エアバック、絶縁材、吊り手、吊り手帯、電線被服材、電気絶縁材、塗料、コーティング材、上張り材、床材、隔壁、デッキパネル、カバー類、合板、天井板、仕切り板、側壁、カーペット、壁紙、壁装材、外装材、内装材、屋根材、防音板、断熱板、窓材等の自動車、車両、船舶、航空機及び建築用材料や、衣類、カーテン、シーツ、合板、合繊維板、絨毯、玄関マット、シート、バケツ、ホース、容器、眼鏡、靴、ケース、ゴーグル、スキー板、ラケット、テント、楽器等の生活・スポーツ用品の用途に好適である。

【0042】

【実施例】以下、合成例、実施例、比較例及び試験例を挙げて、本発明を一層具体的に説明する。各例において、部及び％は特に断らない限り重量基準である。

【0043】合成例1（原料難燃剤であるフェノキシホスファゼン（化合物1）の合成）

攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた1リットル四つ口フラスコにフェノール1.30モル（123.0g）を入れ、テトラヒドロフラン（THF）500mlを加え均一に溶解した。次に、25℃以下で金属ナトリウム7.6gを投入した後1時間かけて61℃まで昇温し、61～68℃で6時間攪拌を続け、ナトリウムフェノレート溶液を調製した。

【0044】前記反応と並行し、0.5ユニットモル（58g）のジクロロホスファゼンオリゴマー（3量体59％、4量体12％、5及び6量体11％、7量体3％、8量体以上15％の混合物）を含む20％クロルベンゼン溶液290gを2リットル四つ口フラスコに準備し、この中へ、25℃以下で攪拌した状態で、先に調製した前記ナトリウムフェノレート混合溶液を滴下した。滴下後、71～73℃で15時間攪拌反応した。

【0045】反応終了後、反応混合物を濃縮し、500

mlのクロロベンゼンに再溶解した後、水洗、5%水酸化ナトリウム水溶液洗浄を3回、5%硫酸洗浄、5%重曹水洗浄及び水洗3回を順次行い、濃縮乾固して淡黄色のワックス状物108gを得た。収率98.5%。

【0046】生成物のGPC分析による重量平均分子量(Mw)はポリスチレン換算で810であり、TG/DTA分析による融解温度(Tm)は103℃で、5%重量減少温度(T₅)と分解開始温度(Td)は各々330℃及び347℃であった。また、残存塩素量(Hy-C1)は0.09%であり、隣並びにCHN元素分析値より、下記化学構造式の構成単位を有する化合物であることを確認した。

【0047】化合物1: $[N=P(-O-Ph)_{2.00}]$
上記式中の-Phは、フェニル基を示す。以下、同様である。

【0048】合成例2(原料難燃剤である、4,4'-スルホニルジフェニレン(ビスフェノールS残基)による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン(化合物2)の合成)

1.25モル(118.0g)のフェノールと0.033モル(8.3g)のビスフェノールSを用いて、合成例1と同様に反応し、淡黄色のワックス状物を得た。収率91.5%。

【0049】生成物のGPC分析による重量平均分子量(Mw)はポリスチレン換算で820であり、5%重量減少温度(T₅)と分解開始温度(Td)は各々342℃及び357℃であった。また、残存塩素量(Hy-C1)は≤0.01%であり、隣並びにCHN元素分析値より、下記化学構造式の構成単位を有する化合物であることを確認した。

【0050】化合物2: $[N=P(-O-Ph-SO_2-Ph-O-)_{0.05}(-O-Ph)_{1.90}]$

上記式中の-Ph-は、p-フェニレン基を示す。

【0051】合成例3(原料難燃剤であるレゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)(化合物3)の合成)

2Lの4つ口フラスコに、2,6-キシレノール1.92モル(234.4g)、キシレン19.2g、塩化マグネシウム0.02モル(1.4g)を入れ、加熱混合した。反応液の温度が120℃に達した時点で、オキシ塩化リン1.0モル(147.2g)を約2時間かけて添加した。このとき発生した塩酸ガスは水スクラバーへ導いた。オキシ塩化リンの添加終了後、反応液の温度を徐々に180℃まで2時間かけて昇温させ、反応を完結させた。

【0052】次いで、反応液にレゾルシン0.53モル(52.8g)、塩化アルミニウム0.01モル(1.4g)を加え、加熱混合し、反応温度を徐々に180℃まで2時間かけ昇温させた。同温度にて2時間攪拌後、200mmHg減圧下で更に2時間攪拌を行い、反応を

完結させた。反応完結後、反応液にキシレン330g、10%塩酸水33gを添加し、攪拌して残存する触媒等を除去し、更に4%食塩水99gで洗浄した。

【0053】得られた化合物3と溶剤との混合物(化合物3の濃度は約50%)に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール1.0g(化合物3に対して0.3%)、更に3%水酸化ナトリウム水溶液132gを添加し、70℃まで加熱し、1時間加熱攪拌を行った。次いで、反応液のオイル相132gを6%食塩水で70℃にて洗浄後、更に4%稀酸水132gで90℃にて洗浄を行い、オイル相653g(化合物3の濃度は約50%)を得た。得られたオイル相から、減圧下でキシレンを除去し、油状物の化合物3を得た。収率99.2%。

【0054】化合物3の化学構造式: $\{(2,6-Me_2C_6H_3O)_2P(=O)OC_6H_4OP(=O)(2,6-Me_2C_6H_3O)_2\}$

実施例1

予め、合成例1において得られた粘潤性化合物1, 350gを130℃のオーブンに入れ1時間加熱し液状物とした。ついで、スーパーミキサー(川田製作所製、商品名「SM-V-20型」、内容量20L)に、チタン酸カリウム繊維(大塚化学(株)製、商品名「TISMO-N-102」、以下「TISMO」と略すことがある。)1, 350gを仕込み、室温下、700rpm回転で攪拌しながら、予熱済みの合成例1の油状物1, 350gを少しづつ、上部の投入口より5分間かけて滴下した。注入後、さらに2分間、室温下、700rpm回転で攪拌を続け、粉末化を完結させた。スーパーミキサーの下部より、白色粉末混合物を取り出して、本発明粉末化難燃剤を得た。

【0055】実施例2～3

実施例1において、チタン酸カリウム繊維をウォラストナイト(大塚化学(株)製、商品名「バイスタル」、以下「WN」と略すことがある。)又はホウ酸マグネシウム繊維(大塚化学(株)製、商品名「PGM」、以下「PGM」と略すことがある。)に代えた以外は実施例1と同様に操作して、本発明粉末化難燃剤を得た。

【0056】実施例4～5

実施例1において、化合物1を化合物2又は化合物3に代えた以外は実施例1と同様に操作して、本発明粉末化難燃剤を得た。

【0057】比較例1～5

実施例1～5において、繊維状物質の仕込み量を450gに代えた以外は実施例1～5と同様に操作して、比較の粉末化難燃剤を得た。

【0058】次に、実施例1～5及び比較例1～5で得た各粉末化難燃剤の粉末化状態を、下記の基準に基づいて、評価した。

【0059】は完全粉末化(均一かつ完全に粉末化している状態)を、△は一部粉末化(未粉末化部分が残る状

態)を、×は不完全粉末化を、それぞれ示す。

【0060】また、各粉末化難燃剤の平均粒子径 (m) を、粒度分布測定機 (商品名「ルーゼックス」、(株) ニコレ製) を用いて、測定した。

【0061】下記表1に、各粉末化難燃剤の原料組成、平均粒子径及び粉末化状態を示す。

【0062】

【表1】

表 1

		原料難燃剤 (部)	繊維状物 質(部)	平均粒子 径(mm)	粉末化 状態
実 施 例	1	合成例 1 (50)	TISMO(50)	1.5	○
	2	合成例 1 (50)	WN(50)	1.5	○
	3	合成例 1 (50)	PGM(50)	2.0	○
	4	合成例 2 (50)	TISMO(50)	1.2	○
	5	合成例 3 (50)	TISMO(50)	2.9	○
比 較 例	1	合成例 1 (71)	TISMO(29)	5.5	△
	2	合成例 2 (71)	WN(29)	7.1	×
	3	合成例 3 (71)	PGM(29)	6.0	×
	4	合成例 1 (80)	TISMO(20)	4.9	△
	5	合成例 2 (80)	WN(20)	5.7	×

表1より、実施例1～5の本発明粉末化難燃剤は、比較例1～5の比較の粉末化難燃剤に比して、平均粒子径が小さく、粉末化状態が優れていることが判る。

試験例1～13

実施例1～5及び比較例1～5で得られた各粉末化難燃剤を、後記表2に示す配合割合で、熱可塑性樹脂に配合し、二軸押出機 (商品名「S1-KRC、25mm Kneader」、(株) 栗本鐵工所製) を用いて熔融混練、ペレット化した後、射出成形機 (商品名「MINIMAT-26/15B」、住友重機械工業 (株) 製) で成形して試験片を作製した。

【0063】上記熱可塑性樹脂としては、以下のものを用いた。

【0064】PC/ABS：三菱エンジニアリングプラスチック (株) 製、商品名「ユーピロンS-2000」/三井化学 (株) 製、商品名「サンタックUT-61」=3/1 (重量比) 混合物。

【0065】PC/PBT：三菱エンジニアリングプラスチック (株) 製、商品名「ユーピロンS-2000」/東レ (株) 製、商品名「PBT-1200S」=7/3 (重量比) 混合物。

【0066】PPE/HIPS：旭化成 (株) 製、商品名「ザイロン X-9108」。

【0067】上記で得られた試験片を、下記の評価方法で評価した。

【0068】1. 曲げ弾性率：JIS-K7203。

【0069】2. 熱変形温度：ASTM D-648。荷重18.6kgf/cm²で測定。

【0070】3. アイゾッド衝撃強さ (IZ)：JIS-K7110。23℃で測定。

【0071】4. メルトフローレート (MFR)：J I

S-K7210。240℃で10kgfの荷重をかけて測定。

【0072】5. 難燃性：UL-94の試験法 (Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances UL-94, Fourth Edition) に基づき、厚さ1/16インチ、長さ5インチ、幅0.5インチの試験片を用い評価試験を実施した。評価基準は下記の通りである。

【0073】V-0：下記A～Eの全てを満たす。

【0074】A：1セット5個のどの試験片も接炎後のFlaming (炎をあげて燃え続ける) は10秒以下、

B：1セット5個の試験片に2回づつ、合計10回の接炎後のFlaming合計が50秒以内、

C：1セット5個のどの試験片もクランプまでFlamingしない、

D：1セット5個のどの試験片も305mm下の綿を発火するFlaming粒を滴下しない、

E：1セット5個のどの試験片も2回目の接炎後、Glowing (炎をあげて燃えないが、赤熱した火種として残る) は30秒以内。

【0075】V-1：下記A～Eの全てを満たす。

【0076】A：1セット5個のどの試験片も接炎後のFlamingは30秒以内、

B：1セット5個の試験片に2回づつ、合計10回の接炎後のFlaming合計は250秒以内、

C及びD：V-0に同じ、

E：1セット5個のどの試験片も2回目の接炎後、Glowingは60秒以内。

【0077】V-2：下記A～Eの全てを満たす。

【0078】A、B、C及びE：V-1に同じ、

D：1セット5個の試験片のうち一つ以上が305mm下

の綿を発火するFlaming粒を滴下する。

【0079】HB：水平試験で1セット3個のどの試験片も接炎後101.6mm標線まで燃えない。

【0080】6. ドリップ性：難燃試験時、綿を発火するFlaming粒（ドリップ）の有無をみた。

【0081】7. 粘度：（株）東京計器製「B型粘度計」を用い、新実験化学講座（昭和53年3月20日、

第3刷、丸善（株））1-（1）、第170～172頁の記載に準じて測定した。

【0082】下記表2に、熱可塑性樹脂と粉末化難燃剤の組成及び上記試験結果を示す。

【0083】

【表2】

表 2

試験例	熱可塑性樹脂 (部)	粉末化難燃剤 (部)	難燃性 UL-94	ドリップ の有無	曲げ弾性率 kgf/cm ²	熱変形温 度(℃)	I Z kgf・cm/cm	MFR g/10min
1	PC/ABS(100)	実施例 1 (30)	V-0	無	2.4×10^4	101	67	35
2	PC/ABS(100)	実施例 2 (30)	V-0	無	2.4×10^4	99	73	33
3	PC/ABS(100)	実施例 3 (30)	V-0	無	2.4×10^4	120	78	80
4	PC/ABS(100)	実施例 4 (30)	V-0	無	2.4×10^4	110	54	54
5	PC/ABS(100)	実施例 5 (30)	V-0	無	2.4×10^4	103	65	40
6	PC/PBT(100)	実施例 2 (30)	V-0	無	2.4×10^4	120	78	60
7	PPE/HIPS(100)	実施例 3 (30)	V-0	無	2.3×10^4	98	61	41
8	PPE/HIPS(100)	実施例 1 (30)	V-0	無	2.3×10^4	98	55	38
9	PC/ABS(100)	比較例 1 (20)	V-2	有	2.4×10^4	128	78	60
10	PC/ABS(100)	比較例 2 (20)	V-2	有	2.4×10^4	110	54	54
11	PC/ABS(100)	比較例 3 (20)	V-2	有	2.4×10^4	103	65	40
12	PC/PBT(100)	比較例 4 (25)	V-2	有	2.3×10^4	98	61	41
13	PPE/HIPS(100)	比較例 5 (25)	V-2	有	2.3×10^4	98	55	38

表2より、実施例1～10の本発明粉末化難燃剤を配合した難燃性樹脂組成物から得た成形品は、比較例1～5の比較の粉末化難燃剤を配合した難燃性樹脂組成物から得た成形品に比して、難燃性が顕著に優れていることが判る。

【0084】

【発明の効果】本発明粉末状難燃剤によれば、常温で液

体又は粘稠状固体の難燃剤を、無機質繊維状物質に混合して付着乃至吸着せしめてなることにより、粉末状であるために取り扱いが容易であり、又特別な工程に付すことなく短時間で粉末化できるという、簡便且つ工業的に有利な方法で得られ、しかも原料となる難燃剤の性能を損なうことも無いという格別顕著な効果が奏される。

フロントページの続き

(72)発明者 中野 真司

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 亀島 隆

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 西岡 洋一

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 高瀬 裕行

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化
学株式会社徳島研究所内

Fターム(参考) 4H028 AA35 AA38 AA41 AB01 BA06

4J002 AA011 AA021 AC031 AC061

BB031 BB121 BC031 BC041

BC051 BC061 BN121 BN141

BN151 BN161 CD001 CF061

CF071 CF081 CG001 CH071

CH091 CL001 CM041 CN011

CN031 DA017 DB017 DE077

DE097 DE107 DE137 DE147

DE187 DF017 DG057 DJ007

DJ017 DK007 DL007 EW046

EW156 FA047 FA086 FB087

FD136